VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 1 0 NOV 2005

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICH WÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts				
P802653WO/1	WEITERES VORGEHEN	siehe Formblatt PCT/IPEA/416		
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008137	Internationales Anmeldedatum (TagMona 21.07.2004	atUahr) Prioritätsdatum (TagMonatUahr) 30.07.2003		
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK				
C23C4/12, C23C4/08, F02F1/00, F01L3/02, B23K35/40				
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.				
DAINILLI TOTALITAG EL AL.				
 Bei diesem Bericht handelt es sich um den Internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 				
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.				
3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen				
a. 🗵 (an den Anmelder und das	Internationale Büro gesandt) insgesam	nt 4 Blätter; dabei handelt es sich um		
Blätter mit der Beschre zugrunde liegen, und <i>l</i> o	ibung, Ansprüchen und/oder Zeichnung	gen, die geändert wurden und diesem Bericht die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel		
☐ Blätter, die frühere Blät Gründen nach Auffassi	ter ersetzen, die aber aus den in Eold I	Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Iten, die über den Offenbarungsgehalt der		
b. U <i>(nur an das Internationale E</i> Datenträger(s) angeben) , nur in computerlesbarer Fo	<i>Büro gesandt)</i> i> insgesamt (bitte Art und der/die ein Sequenzprotokoll und/oder o rm, wie im Zusatzfeld betreffend das Sc	d Anzahl der/des elektronischen die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, equenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt		
802 der Verwaltungsvorsch	riften).			
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu	folgenden Punkten:			
□ Feld Nr. I Grundlage des B	escheids			
☐ Feld Nr. II Priorität				
☐ Feld Nr. III Keine Erstellung Anwendbarkeit	eines Gutachtens über Neuheit, erfinde	erische Tätigkeit und gewerbliche		
	eitlichkeit der Erfindung			
Feld Nr. V Begründete Fest und der gewerbli	stellung nach Arikel 35(2) hinsichtlich d chen Anwendbarkeit; Unterlagen und E	der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung		
☐ Feld Nr. VI Bestimmte angef	ührte Unterlagen	and the second s		
	el der internationalen Anmeldung			
☑ Feld Nr. VIII Bestimmte Beme	rkungen zur internationalen Anmeldung	g		
Datum der Einreichung des Antrags	Datum der Fertig	stellung dieses Berichts		
08.02.2005	09.11.2005	·		
Name und Postanschrift der mit der internation beauftragten Behörde	nalen Prüfung Bevollmächtigter			
Europäisches Patentamt D-80298 München				
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 Fax: +49 89 2399 - 4465	6 epmu d Tel. +49 89 2399-	L-8439		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008137

_		
_	Feld N	r. I Grundlage des Berichts
 Hinsichtlich der Sprache beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in de eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist. 		
		r Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist: internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b)) Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4) internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2.	/ 11/1/01	tlich der Bestandteile* der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf <i>(Ersatzblätter, die dem</i> leamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als nglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt):
	Beschr	eibung, Seiten
٠	1-10	in der ursprünglich eingereichten Fassung
	Ansprü	che, Nr.
	1-15	eingegangen am 27.06.2005 mit Schreiben vom 23.06.2005
	Zeichnu	ngen, Blätter
	1/1	in der ursprünglich eingereichten Fassung
	□ ein Sequer	em Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das zprotokoll
3.	 □ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen: □ Beschreibung: Seite □ Ansprüche: Nr. □ Zeichnungen: Blatt/Abb. □ Sequenzprotokoll (genaue Angaben): □ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (genaue Angaben): 	
4.	Auffass (Regel	ser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend teten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach ung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen 70.2 c)). Beschreibung: Seite Ansprüche: Nr. Zeichnungen: Blatt/Abb. Sequenzprotokoll (genaue Angaben): etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (genaue Angaben):
	* Wer	n Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008137

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-15

Erfinderische Tätigkeit (IS)

Nein: Ansprüche

) Ja: Ansprüche 10

Nein: Ansprüche 1-9,11-15

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-15

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Vorbemerkung

Anspruch 1 ist nunmehr auf ein Produkt beschränkt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Ventilsitzring durch Abscheidung einer Co- oder Co/Mo-haltigen Legierung mittels eines Lichtbogendrahtspritzverfahrens als homogene Schicht gebildet wird. Entsprechende Verfahren sind in den Ansprüchen 9 und 10 beansprucht. Mit den nun vorliegenden Ansprüchen ist die Einheitlichkeit hergestellt.

- Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:
 - D1: EP-A-0 338 204 (THOMPSON GMBH TRW) 25. Oktober 1989 (1989-10-25)
 - D2: EP-A-1 172 452 (WINSERT INC) 16. Januar 2002 (2002-01-16)
 - D3: EP-A-0 227 634 (VER EDELSTAHLWERKE AG) 1. Juli 1987 (1987-07-01)
 - D4: DE 198 41 618 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 30. März 2000 (2000-03-30)
 - D5: POPOOLA O O ET AL: "Novel powertrain applications of thermal spray coatings" SURFACE ENGINEERING, THE INSTITUTE OF MATERIALS, LONDON, GB, Bd. 14, Nr. 2, 1998, Seiten 107-112, XP009038643
 - D6: EP-A-0 927 816 (FORD GLOBAL TECH INC) 7. Juli 1999 (1999-07-07)
 - D7*: JP-A-1-138 095 & PAJ englischsprachige Zusammenfassung
 - *) durch den Prüfer in das Sachprüfungsverfahren eingeführt
- 3. Für die jetzt vorliegenden Ansprüche wird D5 als nächster Stand der Technik angesehen. D5 berichtet auf Seite 110, rechte Spalte, 2. Absatz von direkt aufgebrachten ("overlay or clad") Ventilsitzbeschichtungen auf Aluminiumzylinderköpfen ("Al engine heads"). Gegenüber herkömmlichen, eingepreßten Ventilsitzen führt dies zu einer Verfahrensvereinfachung und einem verbesserten Wärmeübergang. Als geeignete Verfahren werden Laserauftragsschweißen ("laser cladding"), Elektroschweißverfahren, Reibungsschweißen und thermisches Spritzen genannt. Thermisches

}

Spritzen wird als vorteilhaft erwähnt, da bei sorgfältiger Auswahl von Legierungsdrähten oder Pulvern einzigartige Legierungen hergestellt werden können. Als typisches Beispiel wird ein Lichtbogenspritzsystem mit zwei Drähten aus jeweils kohlenstoffreichem Stahl und einer Nickellegierung genannt, aus dem ein korrosionsbeständiger Ventilsitz aus Fe-Fe₃O₄/Ni-NiO-CrO-Verbundmaterial hergestellt wurde.

- 3.1 Die Ansprüche 1 und 9 der in der vorliegenden Anmeldung unterscheiden sich somit von den Offenbarungen in D5 durch die Verwendung einer Co- oder Co/Mo-Basislegierung mit Mo+Co >50 Gew.% und Fe <5 Gew.%. Zudem wird eine Schichtdicke im Bereich von 0,1 2 mm ausgewählt.
- 3.2 In den genannten Merkmalen ist jedoch kein erfinderischer Beitrag zu erkennen. Die Schichtdicken dürften im üblichen Bereich für Ventilsitzringe liegen. Dieser Eindruck wird durch die unter Punkt VIII, Abschnitt 1 angeführten Unklarheiten verstärkt. Des weiteren wird in D5 im obengenannten Absatz explizit darauf hingewiesen, daß je nach Einsatzzweck zahlreiche andere Legierungen für Ventilsitzringe gebräuchlich sind, unter anderem auch kobalthaltige Legierungen für Hochleistungsmotoren. Legierungen, wie sie in den Ansprüchen 1 und 9 beansprucht werden, sind beispielsweise aus D1, D2 oder D7 bekannt.
- 3.3 D1 offenbart Legierungen, unter anderem auf Kobaltbasis zum Beschichten von thermisch hoch beanspruchten Maschinenbauteilen, wobei Ventilsitze in Verbrennungsmotoren ausdrücklich erwähnt werden. Die Legierungen können sowohl durch autogenes als auch durch Plasma-Pulver-Auftragsschweißen aufgebracht werden. Unter anderem werden in Tabelle 1 konventionelle Hartstofflegierungen vom Stellite®-Typ genannt, deren Co oder Co+Mo-Gehalte über 50 Masse%, Fe- Gehalte unter 5 Masse% und Cr- Gehalte bei 5 30 Masse% liegen. In den Ansprüchen 3 6 und 9 von D1 werden Legierungen beansprucht, die ebenfalls in diese Zusammensetzungsbereiche fallen und zudem Stickstoffgehalte von 0,105 0,8 Masse% aufweisen.
- 3.4 D2 offenbart geeignete Co- und Mo-reiche Legierungen für Ventilsitze von Verbrennungskraftmaschinen, vgl. Abschnitt [0001] in Verbindung mit Seite 5, Tabelle 1, Legierungen 34 37.

- 3.5 Aus D7 sind biegsame Kompositdrähte aus Stellite® oder Tribaloy® zur Abscheidung harter Oberflächen bekannt. Gemäß Tabelle 1 wurden Stellite® 1, Stellite® 6 und Tribaloy® T800 verwendet, die alle < 5 Gew.% Fe und > 50 Gew.% Co enthalten. In D7 ist der Kobaltanteil im wesentlichen in der Matrix enthalten.
- 3.6 Die Gegenstände der Ansprüche 2 8 sowie 11 15, soweit sie auf Anspruch 9 rückbezogen sind, beziehen sich auf bevorzugte Ausführungsformen der nahegelegten Ansprüche 1 und 9, wobei diese Ausführungsformen entweder ebenfalls aus D1, D2, D5 oder D7 bekannt sind oder im Rahmen des normalen fachmännischen Handelns zu liegen scheinen und daher ebenfalls nicht erfinderisch sind.
- 4. Die anderen, im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente liegen von den Gegenständen der vorliegenden Ansprüche weiter entfernt als D1, D2, D5 oder D7.
- 4.1 D3 offenbart einen Schweißdraht, der sich für die Aufpanzerung von Ventilsitzen eignet. Gemäß Beispiel 2 wurde eine Legierung (Zahlenangaben in Gew.-%) aus 1,15 C, 0,6 Si, 0,5 Mn, 27,5 Cr, 4,7 W, 5 Fe und Rest Kobalt mit Argon als Inertgas versprüht, wobei die maximale Korngröße 300 μm betrug. In der in Figur 1 schematisch dargestellten Vorrichtung wurde ein mit diesem Pulver gefülltes Nikkel-Eisen-Rohr mit einem Durchmesser von 5,5 mm und einer Wandstärke von 1 mm zweimal durch Ziehen in seinem Durchmesser auf 1,6 mm reduziert, wobei die Wandstärke des Rohres auf 0,3 mm abgesenkt werden konnte.
- 4.2 D4, von der Anmelderin stammend, offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines thermisch gespritzten, verschleißfesten Komfort-Synchronisierungsbelag auf einem Synchronisierring. Es wird ein Drahtlichtbogenspritzverfahren eingesetzt, wobei als besonders bevorzugte Ausführungsform als Spritzmasse ein Fülldraht verwendet wird. Der Fülldraht weist eine Füllung auf, die neben Zinn, Zink, Kupfer und Aluminium Titandioxid enthält, so daß die resultierende Beschichtung einen Titandioxid-Anteil von mindestens etwa 40 Gew.-% aufweist. Die Hülle des Fülldrahts besteht vorzugsweise aus Kupfer oder Aluminium. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß eine Kombination von einem Fülldraht und einem Massivdraht, vorzugsweise aus einer Kupfer-Aluminium-Legierung verwendet wird.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT (BEIBLATT)

د

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008137

Fundstellen siehe Recherchenbericht.

- 4.3 D6 offenbart die Herstellung von Ventilsitzeinsätzen für Zylinderköpfe durch Lichtbogendrahtspritzverfahren, unter anderem mit zwei verschiedenen Drähten. Beispielsweise wird ein kohlenstoffreicher Stahl mit (Zahlen in Gew.-%) 1,0 C, 1,6-2,0 Cr, 1,6-1,9 Mn, Rest Eisen und eine Nickellegierung mit 58 Ni, 4 Nb, 10 Mo 23 Cr und 5 Fe verwendet, wobei als Trägergas Luft oder Stickstoff verwendet wird. Fundstellen siehe Recherchenbericht. Die Schicht hat eine Dichte von mindestens 99 % und ist somit im Sinne der vorliegenden Anmeldung als "homogen" anzusehen. Die Schicht wird auf eine Trommel gespritzt, in einzelne Ringe geschnitten und in das Endprodukt, d.h. den Zylinderkopf eingesetzt (vgl. D6, Ansprüche 1 3).
- Aufgrund der obenstehenden Bemerkungen genügen die Ansprüche 1 9 und 11 -15 wegen mangelnder erfinderischer T\u00e4tigkeit nicht den Erfordernissen des Art. 33(3) PCT.
- 6. Keines der vorliegenden Dokumente offenbart oder impliziert ein alternatives Verfahren zur Herstellung von thermisch gespritzten Ventilsitzringen durch Lichtbogendrahtspritzen mit einem Fülldraht, wie er in Anspruch 10 der Anmeldung definiert ist, wobei der wesentlich Co-Anteil aus dem Mantel des Fülldrahts zugeführt wird.
- 6.1 Der Gegenstand von Anspruch 10 erscheint daher unter der Annahme, daß das Aufbringen des Ventilsitzrings auf den Grundwerkstoff eines Zylinderkopfs gemeint ist (vgl. Klarheitsbeanstandungen, Punkt VIII, Abschnitt 2.) neu und erfinderisch zu sein und erfüllt somit alle Erfordernisse des Art. 33 PCT. Das gleiche würde für die abhängigen Ansprüche 11 15 gelten, soweit ihre Rückbezüge auf Anspruch 10 beschränkt wären.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

 Im abhängigen Anspruch 7 wird als bevorzugte Ausführungsform die Dicke der gespritzten Schicht im Bereich von 0,1 - 2 mm beansprucht, auf welchen der vorangehende Anspruch 1 bereits beschränkt ist. Der wesentliche Charakter dieser

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT (BEIBLATT)

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008137

Beschränkung ist daher zweifelhaft, was zur Unklarheit bezüglich des angestrebten Schutzumfangs von Anspruch 1 und folglich auch von Anspruch 9 führt.

- 2. Der Gegenstand von Anspruch 10 enthält nicht alle wesentlichen Merkmale. "Der Grundwerkstoff" wird mit bestimmtem Artikel, jedoch ohne Bezug eingeführt. Das Verfahren ist nicht auf die Abscheidung auf den Grundwerkstoff eines Zylinderkopfs beschränkt. Der Anspruch in seiner vorliegenden Form schließt herkömmliche Verfahren, bei denen das Legierungsmaterial für die Ventilsitzringe auf eine Trommel abgeschieden wird, nicht aus und geht damit über den Offenbarungsgehalt, wie er sich aus der Beschreibung ergibt, hinaus.
- 3. Die Ansprüche 1, 9 und 10 erfüllen daher nicht die Erfordernisse des Art. 6 PCT.

5

10

15

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin 23.06.2005

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Zylinderkopf für Brennkraftmaschinen mit metallischem Ventilsitzring das der ventilsitzring durch eine mittels eines Lichtbogendrahtspritzverfahrens auf den Zylinderkopf abgeschiedene homogene Schicht aus einer Co- oder Co/Mo-Basislegierung gebildet ist, wobei die Schichtdicke zwischen 0,1 und 2 mm liegt, wobei die Summe aus Co- und Mo-Gehalt bei über 50 Gew% und der Fe-Gehalt unterhalb 5 Gew% liegt.
- 2. Zylinderkopf nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Co/Mo-Basislegierung ein Cr-Gehalt von 5 bis 30 Gew% aufweist
- Zylinderkopf nach Anspruch 1,
 g e k e n n z e i c h n e t ,
 durch die nominale chemische Zusammensetzung in Gew%,
 Mo 25 bis 35 %, Si 1 bis 4%, Fe < 3 % , Cr 5 bis 20 %, C
 0,05 bis 1 %, Rest Co und Spurenbestandteile unterhalb
 1%.
- 4. Zylinderkopf nach Anspruch 1,
 25 dadurch gekennzeichnet,
 dass der Anteil an freiem nicht in der Co/Mo-Basislegierung gebundenem Mo und/oder Co unterhalb 10
 Vol% liegt.

5. Zylinderkopf nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Porosität der gespritzten Schicht unterhalb 5 % liegt.

5

6. Zylinderkopf nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Co/Mo-Basislegierung ein Co-Gehalt von mindestens 45 Gew% aufweist.

10

7. Zylinderkopf nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Dicke der gespritzten Schicht im Bereich von 0,1 bis 2mm liegt.

15

8. Zylinderkopf nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass der Gehalt an Metalloxiden oder Metallnitriden in
der gespritzten Schicht unterhalb 2 Gew% liegt.

20

9. Verfahren zur Herstellung eines thermisch gespritzten Ventilsitzringes, dadurch gekennzeichnet,

dass der Ventilsitzring mittels eines
Lichtbogendrahtspritzverfahrens mit mindestens zwei
Fülldrähten und/oder Compositedrähten als homogene
Schicht einer Co/Mo-Basislegierung auf einen Zylinderkopf
abgeschieden wird bis eine Schichtdicke zwischen 0,1 und
2 mm erreicht ist, wobei der wesentliche Anteil des Co in
der abgeschiedenen Schicht durch den Mantel des

Fülldrahtes und/oder die Matrix des Compositedrahtes zugeführt wird.

15

30

35

10. Verfahren zur Herstellung eines thermisch gespritzten Ventilsitzringes,

dadurch gekennzeichnet, dass der Ventilsitzring mittels eines

- Lichtbogendrahtspritzverfahrens aus einem Co-reichen Fülldraht und einem Cr- und/oder Ni-reichen Füll- oder Massivdraht als homogene Schicht einer Co/Mo-Basislegierung auf den Grundwerkstoff abgeschieden wird, wobei der wesentliche Anteil des Co in der abgeschiedenen Schicht durch den Mantel des Fülldrahtes zugeführt wird.
 - 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass der Mantel oder die Matrix des Co-reichen
 Fülldrahts oder Compositedrahtes einen Co-Gehalt
 oberhalb 90 Gew% und einen Fe-Gehalt im Bereich von 0,5
 bis 5 Gew% aufweist.
- 12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
 20 dadurch gekennzeich net,
 dass der Kern des Co-reichen Fülldrahts im wesentlichen durch die Komponenten Mo, Cr, Ni und/oder Si gebildet ist.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass die Fülldrähte aus einem Co-Band oder einem Co-Rohr
 und den weiteren metallischen Bestandteilen in Pulverform
 gefertigt sind.
 - 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass das Material der Fülldrähte, Compositedrähte oder
 Massivdrähte während des Lichtbogendrahtspritzens zu über
 95 % in die Schmelzphase überführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dad urch gekennzeichnet, dass als Trägergas des Lichtbogendrahtspritzens N_2 oder Ar verwendet wird.